Ueber die Produkte aus Milchzucker und Calciumhydroxyd.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

FRITZ EISENLOHR

aus Schopfheim i. W.

Freiburg i. Br.
Buchdruckerei Hch. Wuhrmann
1909.

ACAD. LANDBAT. BIBL.

Dekan: *Prof. Dr. Neumann.*

Referent: *Prof. Dr. Gattermann.*

Meinen lieben Eltern.

Ueber die Produkte aus Milchzucker und Calciumhydroxyd.

Bei der Einwirkung von Calciumhydroxyd auf eine wässrige Lösung von Milchzucker entstehen Isosaccharin[1])-, Metasaccharin[2])- und Parasaccharin-Säure[3]) neben sehr wenig Milchsäure und Oxalsäure; die Gesamt-Summe dieser Produkte entspricht aber nur ungefähr einem Drittel des verwendeten Milchzuckers[4]) und die direkte „Entwirrung" der „Rest-Stoffe", also bezüglich der Prozentzahl eigentlich die Hauptmasse der Produkte, bietet besonders deshalb außerordentliche Schwierigkeiten, weil sich darunter eine sehr große Menge von höchst labilen Substanzen befindet[4]), welche sich völlig anders verhalten, als die bekannten Saccharinsäuren. Auf Grund dieser Erkenntnis hat Kiliani im vorigen Jahre zur Aufklärung der fraglichen Produkte einen neuen Weg eingeschlagen, welchen er mit folgenden Worten charakterisiert[5]):

„Unterwirft man die (passend fraktionierten) Restprodukte der Oxydation durch Salpetersäure, so werden die oben angedeuteten höchst

[1]) Cuisinier, Monit. sc. (3) **12**, 520.
[2]) Kiliani, Berl. Ber. **16**, 2625.
[3]) Kiliani und Löffler, Berl. Ber. **37**, 1196.
[4]) Kiliani, Berl. Ber. **41**, 163.
[5]) Berl. Ber. **41**, 2650.

labilen Stoffe jedenfalls zerstört (im wesentlichen unter Bildung von Kohlensäure und Wasser), während die saccharinartigen Substanzen je nach ihrer Konstitution in zwei- oder dreibasische Säuren übergehen werden, welch letztere gewiß leichter abzuscheiden und zu charakterisieren sind, als ihre einbasischen Muttersubstanzen; diese Methode muß zum mindesten — sicherer als bisher — Aufschluß bringen über das Vorhandensein von Verbindungen mit weniger oder mehr als sechs Kohlenstoff-Atomen im Molekül und über die Art der Kohlenstoff-Ketten in den Produkten; man darf aber auch hoffen, dadurch neue Anhaltspunkte zu gewinnen für die direkte Absonderung einzelner ursprünglicher Zersetzungsprodukte des verwandten Zuckers."

„Die ersten orientierenden Versuche ergaben sofort drei leicht faßbare Oxydationsprodukte: l-Weinsäure, eine dreibasische Säure $C_6 H_8 O_8$ (vielleicht identisch mit der gleich zusammengesetzten Säure aus Isosaccharin) und eine zweibasische Säure $C_6 H_{10} O_7$, welche sicher verschieden ist von allen bisher bekannten metameren Säuren."

An diese Ergebnisse sollte meine eigene Arbeit in erster Linie anknüpfen und dieselben vervollständigen. (Abschnitt I, A und B.) Sodann sollte ich versuchen, ob man nicht durch Anwendung eines anderen Oxydationsmittels an Stelle von Salpetersäure nur die „labilen" Stoffe unter den Milchzucker-Produkten zerstören und infolge dessen die noch vorhandenen Saccharinsäuren leichter abscheiden und charakterisieren könne (Abschnitt II); ferner wurde ich beauftragt, die Phenylhydrazide und die Brucinsalze von Meta- und Parasaccharin darzustellen und ihre Eigenschaften festzulegen (Abschnitt III). Und endlich sollte ich noch die Milchzucker-Kalk-Produkte auf einen etwaigen Gehalt an komplizierten Alkoholen ähn-

lich dem von Tollens und Wiegand dargestellten Penta-Erythrit $C.(CH_2OH)_4$ prüfen.

Mit Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit dieser Aufgaben erschien es zweckmäßig, jedem einzelnen Abschnitt eine entsprechende spezielle Einleitung zu geben und dieser dann meine einschlägigen experimentellen Ergebnisse anzufügen.

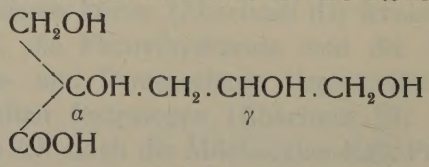
I.

Oxydation der Milchzucker-Produkte mittelst Salpetersäure.

A. Dreibasische Säure $C_6H_8O_8$.

Wie oben erwähnt hatte Kiliani diese Säure als „vielleicht identisch mit der gleich zusammengesetzten Säure aus Isosaccharin" bezeichnet; laut Privatmitteilung hat er dann später noch festgestellt, daß sie bei der Abspaltung von Kohlendioxyd die gleichen zwei Dioxyglutarsäuren, nämlich die inaktive und die d-Säure liefert, wie die α, γ-Dioxypropan-α, α, γ-tricarbonsäure aus Isosaccharin[1]). Demnach war an der Identität der beiden dreibasischen Säuren nicht mehr zu zweifeln, zu beantworten blieb nur noch die Frage: Welches war die Muttersubstanz von Kiliani's Oxydationsprodukt $C_6H_8O_8$? War es eine metamere Isosaccharinsäure, und in diesem Falle, mit welcher Konstitution, oder aber war in der von Kiliani oxydierten Säure-Fraktion noch ein kleiner Procentsatz des längst bekannten Isosaccharins vorhanden gewesen? Behufs leichterer experimentellen Beantwortung dieser Fragen waren zunächst sämtliche theoretischen Möglichkeiten in Erwähnung zu ziehen.

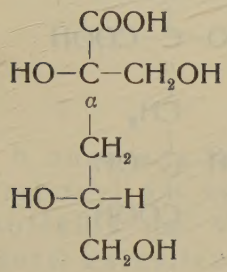
Für die Isosaccharinsäure ist die Konstitution



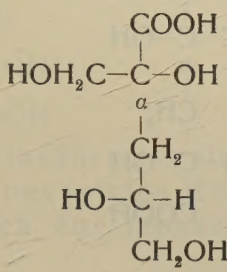
[1]) Kiliani und Matthes, Berl. Ber. 40, 1238.

völlig einwandfrei festgestellt. Dieser Konstitution entsprechen aber vier Raum-Isomere:

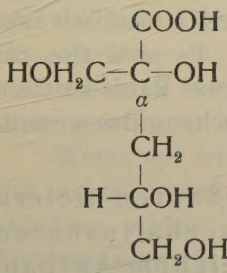
I.



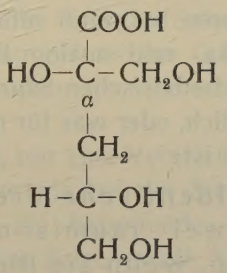
II.



III.



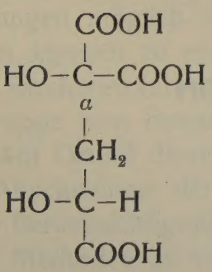
IV.



Die zugehörigen dreibasischen Säuren sind:

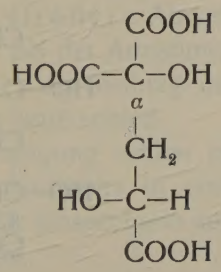
aus I:

Ia.



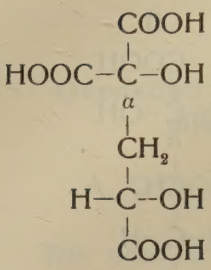
aus II:

IIa.



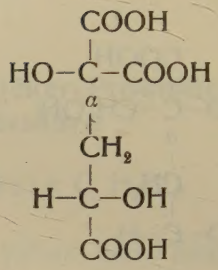
aus III:

III a.



aus IV:

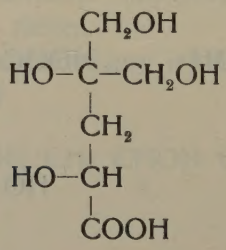
IV a.



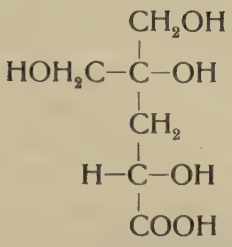
Da aber durch die Oxydation das mit α bezeichnete Kohlenstoff-Atom seinen asymmetrischen Charakter verloren hat, muß offenbar die Säure II a identisch sein mit I a, und analog IV a mit III a. Es sind also bei der dreibasischen Säure nur mehr zwei Raum-Isomere möglich, oder was für meine Untersuchung das wesentliche ist:

Identische dreibasische Säuren liefern je zwei raumisomere Isosaccharinsäuren dann, wenn sie (bei sonst gleichem Aufbau) bezüglich des α-Kohlenstoff-Atoms Spiegelbilder zu einander sind.

Obige dreibasische Säure I a kann jedoch auch entstehen durch Oxydation von:



und die Säure IIIa aus:



d. h. auch aus Saccharinsäuren, welche das Carboxyl am entgegengesetzten Ende des Moleküls (im Vergleich zur Isosaccharinsäure) enthalten.

Diese zwei Möglichkeiten waren also zu berücksichtigen, wenn man versuchen wollte, aus den ursprünglichen Milchzucker-Produkten diejenige Substanz abzuscheiden, aus welcher Kiliani bei seinem Oxydationsverfahren die α-γ-Dioxypropan-α, α, γ-tricarbonsäure gewonnen hatte.

Wenn, wie im ersteren Falle, nur eine Verschiedenheit in der Stellung des α-Hydroxyls bei der Stammsubstanz vorlag, dann mußte die betreffende neue Saccharinsäure in Bezug auf ihre Salze große Aehnlichkeit zeigen mit den bekannten isosaccharinsauren Salzen: Es war höchst unwahrscheinlich, daß das für Isosaccharin so charakteristische Calcium- sowie das Chininsalz wesentlich verschieden sein würde, so daß deren Abscheidung nur unter ganz andern Bedingungen möglich wäre. Größere Abweichungen waren dagegen zu erwarten bei der Annahme, daß die neue Saccharinsäure sich durch die Stellung der Carboxylgruppe vom Isosaccharin unterschied.

Auf Grund dieser Ueberlegung schien es ratsam, die Abscheidung der Stammsubstanz in erster Linie unter Berücksichtigung der für Isosaccharin ausgearbeiteten Methoden zu versuchen.

1. Chininsalzmethode.

50 gr. „Auszug II“ [1]) wurden im Jenaer Kolben von anderthalb Liter Inhalt mit einem Liter Wasser im kochenden Wasserbad allmählich mit der berechneten [2]) Menge Chininanhydrid versetzt und vier Stunden unter häufigem Umschütteln in kochendem Wasser erhitzt. Das Chinin löste sich bis auf eine geringe Spur, die Lösung selbst färbte sich tiefdunkel unter Auftreten eines eigenartigen chinolinartigen Geruchs. Das ungelöst gebliebene Chinin wurde schließlich abfiltriert, das Filtrat in einer Schale mit isosaccharinsaurem Chinin geimpft und, da über Nacht keine Kristallisation eintrat, etwa ein Drittel des Wassers verdampft; jetzt war nach etwa 24 Stunden eine Ausscheidung von Kristalldrusen zu beobachten und nach weiteren 48 Stunden war dieselbe beendigt. Durch Abnutschen, Auflösen der Kristalle in kochendem Wasser und Entfärbung mit Blutkohle, erhielt ich dann sammetglänzende prächtige Nadelbüschel, welche sich in Bezug auf Schmelzpunkt (191—192°) und ihre Löslichkeitsverhältnisse genau so verhielten wie Chinin-Isosaccharinat. Als ich das gewonnene Chininsalz durch Barytwasser, dann das Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzte, eindampfte und den erhaltenen Laktonsyrup tüchtig durchrührte, erstarrte er sofort zu einem dicken Brei von Kristallen; letztere, auf Ton von der Mutterlauge befreit, lösten sich leicht in Methylalkohol, schieden sich nach Zusatz von Aether in wohlausgebildeter Form wieder ab und zeigten dann den Schmelzpunkt 92°, verhielten sich also wie Isosaccharin. Die Ausbeute an reinem Lakton war eine äußerst geringe:

---

[1]) Kiliani, Berl. Ber. 41, 2650.

[2]) Berechnet auf Grund der Annahme, daß der zähe Syrup 80% $C_6H_{10}O_5$ enthielt.

50 gr. Auzug II, zu dessen Sättigung 80 gr. Chinin verwendet worden waren, lieferten nur 0,83 gr. vollständig trockener Substanz. Deshalb war es wünschenswert, doch auch noch die Kalksalzmethode zur Anwendung zu bringen.

---

2. Kalksalzmethode.

120 gr. „Auszug II" wurden in einem Liter Wasser gelöst, im kochenden Wasserbad unter allmählichem Zusatz von 30 gr. Calciumcarbonat drei Stunden und dann noch dreiviertel Stunden auf dem Heiztrichter direkt zum Kochen erhitzt. Die von dem ungelöst gebliebenen Calciumcarbonat heiß abfiltrierte Lösung wurde bis auf 270 gr. verdampft, lieferte aber dabei keine Ausscheidung von schwer löslichem Kalksalz. Als ich aber die konzentrierte Lösung im Kolben mit 54 gr. 95%igem Alkohol vermischte und mit isosaccharinsaurem Kalk impfte, trat schon innerhalb 24 Stunden deutliche Abscheidung eines nadelförmigen Kalksalzes ein, die sich bei 14tägigem Stehen unter Schutz vor Verdunstung derart vermehrte, daß sie abgenutscht, mit 20%igem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet 7 gr. betrug.

Eine Calciumbestimmung ergab:

0,1066 gr. Substanz lieferten 0,0156 gr. Ca O

für $(C_6 H_{11} O_6)_2 Ca$:

berechnet:	gefunden:
10,08% Ca.	10,46% Ca.

Zur Gewinnung des freien Laktons wurde das Kalksalz mittelst Oxalsäure quantitativ zerlegt und die Säurelösung zum Sirup verdampft. Dieser erstarrte bei kräftigem Durchrühren sofort, und die Kristalle zeigten glatt den Schmelzpunkt 92°, d. h. jenen des

Isosaccharins; auch ihr Drehungsvermögen wurde entsprechend gefunden.

0,7368 gr. Substanz gaben, gelöst in 15 ccm. Wasser im 2 dm.-Rohr eine Drehung von + 6° 8'. Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{17,5} = + 62,5^0.$$

Für das längst bekannte Isosaccharin haben Wehmer und Tollens[1]) + 61,8°, Schnelle und Tollens[2]) + 63° ermittelt.

Bei dieser Gelegenheit wurde zur weiteren Charakterisierung das bisher nicht genauer bekannte Strontiumsalz der Isosaccharinsäure dargestellt:

2 gr. des auf obige Weise gewonnenen Isosaccharins wurden in 100 gr. Wasser gelöst, mit der anderthalbfachen Menge Strontiumcarbonat im geräumigen Jenenser Kolben eine halbe Stunde lang gekocht, worauf die Lösung filtriert und auf 20 gr. verdampft wurde. Eine Kristallisation war durch bloßes Eindampfen nicht zu erzielen, wohl aber trat nach Vermischen der eingedampften Lösung mit Alkohol bis zur bleibenden Opalescenz rasch Kristallausscheidung ein, die nach anderthalb Tagen beendigt war. Es resultierten Krusten von stark glänzenden Säulen, die nach dem Trocknen an der Luft weder im Vacuum noch bei 100° im Luftbad eine Gewichtsabnahme erlitten, mithin als kristallwasserfrei zu betrachten sind.

Zum Vergleich wurde dann eine Probe des längst bekannten Isosaccharins nach genau dem gleichen Verfahren in das Strontiumsalz verwandelt, welches sich in Bezug auf Löslichkeit, Kristallform und Fehlen von Kristallwasser genau so verhielt, wie das soeben beschriebene Produkt.

---

[1]) Liebigs Annal. d. Chemie **243**, 323.
[2]) Liebigs Annal. d. Chemie **271**, 66.

Mithin ist Isosaccharin doch die Muttersubstanz jener durch Oxydation von „Auszug II“ erhaltenen dreibasischen Säure $C_6H_8O_8$, ein Beweis hierfür, wie schwer die auch nur annähernde quantitative Zerlegung der hier zu bearbeitenden Säuregemische ist.

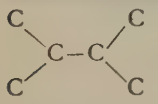
B. Zweibasische Säure $C_6H_{10}O_7$.

Die aus „Auszug IV“[1]) durch Oxydation erhaltene Säure war damals schon als mit keiner der bekannten metameren Säuren identisch und so unzweifelhaft als neue Verbindung erkannt worden; deshalb fiel mir in diesem Falle direkt die Aufgabe zu, die Konstitution der Säure soweit als irgend möglich aufzuklären. Nun sind aber — abgesehen von Raumisomeren und unter Ausschluß der Säuren mit zwei- und dreifacher Verzweigung der Kohlenstoff-Kette — 17 unter sich verschiedene derartige zweibasische Säuren $C_6H_{10}O_7$ möglich[2]), welche hier zum Verständnis des experimentellen Teils angeführt werden müssen, wobei ihre Reihenfolge zweckmäßig gleich so

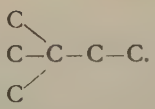
---

[1]) Kiliani, Berl. Ber. 41, 2650.

[2]) Außerdem gäbe es noch fünf „zweifach verzweigte“ mit dem Kohlenstoffskelett



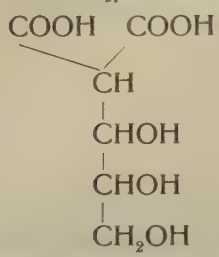
und zwei „dreifach verzweigte“ vom Schema:



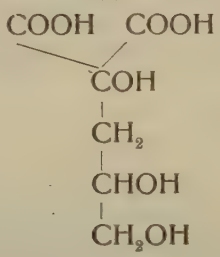
Auf diese Möglichkeiten wurde von vornherein keine Rücksicht genommen, weil bisher unter den verschiedenen Zucker-Kalk-Produkten noch niemals Verbindungen mit doppelter oder dreifacher Verzweigung der Kohlenstoff-Kette aufgefunden wurden.

gewählt wird, wie sie am besten zu der weiteren Erörterung und zum Verlauf der späteren Untersuchung paßt:

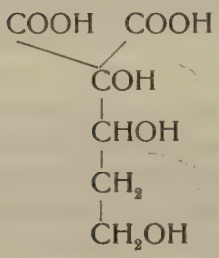
I.



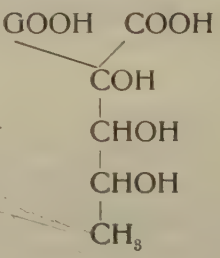
II.



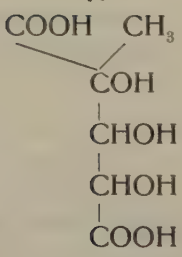
III.



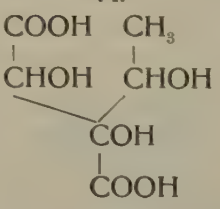
IV.



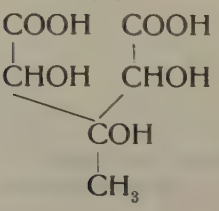
V.



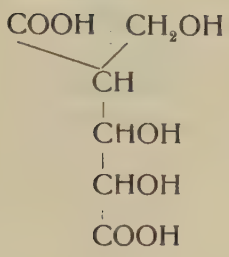
VI.



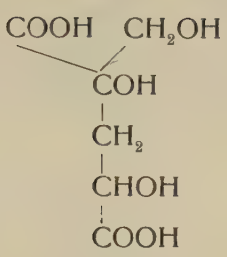
VII.



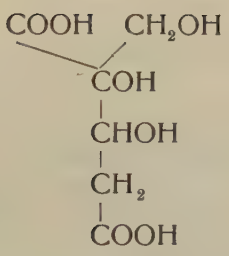
VIII.



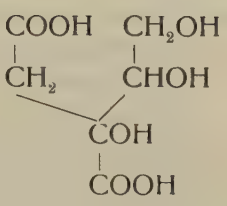
IX.



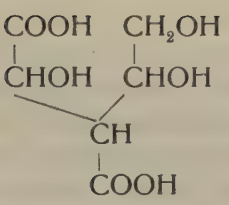
X.



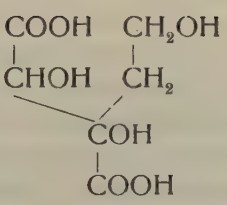
XI.



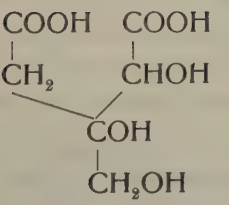
XII.



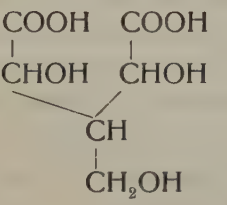
XIII.



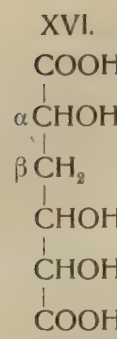
XIV.



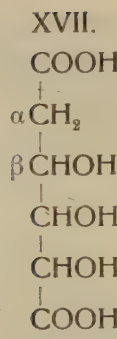
XV.



XVI.



XVII.



Diese Konstitutionsformeln ermöglichen sofort eine Einteilung in 4 Gruppen:

1) 4 Säuren mit 2 Carboxylen am gleichen Kohlenstoff-Atom.
   Hierher gehören die Säuren I — incl. IV.
2) 3 Säuren mit endständiger CH_3-Gruppe: No. V, VI, VII.
3) 8 Säuren: No. VIII — inkl. XV mit primärer Alkoholgruppe CH_2OH.
4) 2 Trioxyadipinsäuren: No. XVI und XVII, mit normaler Kette, wovon die eine die CH_2-Gruppe in α-, die andere in β-Stellung enthält.

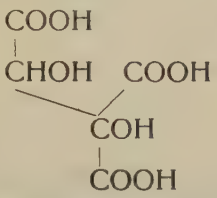
Jede dieser einzelnen Gruppen zeigt auf Grund ihrer Konstitution ein ganz bestimmtes Verhalten:

Die Säuren der Gruppe 1) als Säuren mit 2 Carboxylen am gleichen Kohlenstoff-Atom müssen bei längerem Kochen in 30—50 %iger Lösung Kohlendioxyd abspalten; dabei würde die Säure I eine Pentan-β, γ, δ-triolsäure[1]) liefern, die Säuren II, III und IV dagegen (weil sie am α-Kohlenstoff-Atom ein OH besitzen) je ein Gemisch von zwei Pentantriolsäuren.

Die 3 Säuren der Gruppe 2) wären (nach allgemeiner Erfahrung in der Zucker-Gruppe) nicht an-

[1]) Dieses Produkt könnte vielleicht identisch sein mit dem Oxydationsprodukte der Metasaccharo-Pentose: Kiliani, Berl. Ber. 41, 122.

greifbar durch verdünnte Salpetersäure; konzentrierte Salpetersäure dagegen würde bei ihnen die Absprengung von CH_3 veranlassen; am leichtesten wäre dabei die Säure VI in Bezug auf ihre Konstitution zu erkennen, denn aus ihr müßte entstehen:



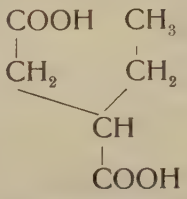
d. h. eine Säure mit 2 Carboxylen an einem Kohlenstoff, aus welcher ohne Schwierigkeit Weinsäure gewinnbar sein müßte.

Bei den 8 Säuren der Gruppe 3) bedingt die Gegenwart von CH_2OH ihre Angreifbarkeit durch verdünnte Salpetersäure; VIII, IX und X würden dabei in 3-bas. Säuren mit 2 Carboxylen am gleichen Kohlenstoff-Atom übergehen; die Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem letzteren ergebe bei VIII: eine α, β-Dioxyglutarsäure, bei IX: zwei α, γ-Dioxyglutarsäuren (wovon eine inaktiv!), bei X: zwei α, β-Dioxyglutarsäuren. Da durch die Arbeiten von Matthes[1]), Löffler[2]) und Kiliani[3]) solche Dioxyglutarsäuren in größerer Anzahl genau charakterisiert sind, kann diese Kenntnis für die Aufklärung der Konstitutionsfrage gute Dienste leisten, wenn eine der Säuren VIII, IX oder X vorliegt. Würde sich aber herausstellen, daß die durch Oxydation meines Untersuchungs-Objektes erhaltene 3-bas. Säure trotz ihrer Zugehörigkeit zur Gruppe 3) beim Erhitzen kein Kohlendioxyd abspaltet, also eine der Konstitutionsformeln XI bis inkl. XV besitzt, so wäre eine weitere

[1]) Berl. Ber. 40, 1238.
[2]) Berl. Ber. 38, 3624.
[3]) Berl. Ber. 38, 4040.

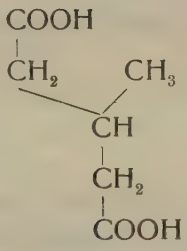
Aufklärung möglich durch Reduktion der ursprünglichen Säure $C_6H_{10}O_7$ mittelst konzentrierter Jodwasserstoffsäure, wie folgende Zusammenstellung lehrt. Es liefern dabei:

XI, XII und XIII:



= Aethylbernsteinsäure

XIV und XV:



= β-Methylglutarsäure.

Die beiden normalen Trioxyadipinsäuren von der Gruppe 4) endlich werden auf Grund ihrer Konstitution auch von konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen werden, dagegen müssen sie bei der direkten Reduktion n-Adipinsäure liefern.

Aus der hier gegebenen Uebersicht war zu folgern, daß man bei richtiger Versuchsanordnung hoffen durfte, ohne allzugroße Schwierigkeit wenigstens die überwiegende Zahl der 17 verschiedenartigen Konstitutionsformeln als unzutreffend auszuschalten und dann die endgültige Festlegung in engerem Kreise vorzunehmen, wobei freilich von mir noch die Materialfrage wesentlich berücksichtigt werden mußte: Herr Professor Kiliani konnte mir nur noch wenige Gramm der von ihm dargestellten 2-bas. Säure $C_6H_{10}O_7$ übergeben und eine neue Darstellung hätte einen Zeitaufwand von vielen Monaten bedingt. Dies sollte, wenn irgend

möglich, vermieden werden und deshalb benützte ich nachstehende Reihenfolge der experimentellen Frage-Stellung:

a) Spaltet die zu untersuchende zweibasische Säure $C_6H_{10}O_7$ beim Erhitzen Kohlendioxyd ab?

b) Wird sie von verdünnter Salpetersäure angegriffen?

c) Wenn dies nicht der Fall ist, von konzentrierter Salpetersäure?

d) Wenn auch letzteres nicht zutrifft, welches ist ihr Reduktionsprodukt (n-Adipinsäure)?

Bei dieser Anordnung der Versuche bestand die Möglichkeit, das beim ersten Versuche unangegriffen gebliebene Material auch zum nächstfolgenden zu benützen und da überdies die Versuche unter a) bis incl. c) in meinem Falle mit negativem Resultate endigten, konnte ohne Schwierigkeit die ganze Aufgabe gelöst, d. h. festgestellt werden, daß eine normale Trioxyadipinsäure vorlag.

Demzufolge wurden nun 2,5 gr. der Säure im Jenaer Kolben mit 10 gr. Wasser zwei Stunden unter Rückfluß gekocht: da keine Kohlendioxydentwicklung eintrat, waren die Säuren I—IV ausgeschlossen. Die Lösung wurde nun verdampft zur Trockene und die so zurückgewonnene Säure mit zwei Teilen verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 zehn Stunden lang im Wasserbade bei 45° erhitzt. Eine Oxydation meiner Säure mußte notwendigerweise unter Stickoxydentwicklung vor sich gehen. Da aber keine Spur von NO_2-Dämpfen zu beobachten war, also eine Oxydation ausblieb, waren die Säuren der Gruppe 3) d. h. Säuren mit primärer Alkoholgruppe ausgeschlossen. Nun wurde die Salpetersäurelösung direkt eingedampft, wodurch gleichzeitig die verdünnte Salpetersäure allmählich sich in konzentrierte verwandelte. Auch hierbei

war keine Stickoxydentwicklung zu erkennen, es war demnach ziemlich ausgeschlossen, daß eine Säure der Gruppe 2) vorlag und die fragliche Säure $C_6H_{10}O_7$ konnte nur eine normale Trioxyadipinsäure sein. Hierüber musste die Reduction des gleichen (durch Eindampfen und gründliches Austrocknen zurückgewonnenen) Säurematerials, ergänzt durch den Rest des noch vorhandenen, Aufschluß geben:

Es wurden 4 gr. Säure mit 80 gr. konzentrierter Jodwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1,7) und 4 gr. rotem Phosphor 12 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Hernach wurde durch Glaswolle abfiltriert, aus dem Filtrat das Jod als Jodsilber abgeschieden, die Säurelösung auf ca. 15 ccm. eingedampft, und sechsmal mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben blieben farblose Kristalle, die abgenutscht, auf Ton vom anhaftenden Sirup befreit und getrocknet den Schmelzpunkt 146° zeigten. Dieterle und Hell[1]) geben nun für n-Adipinsäure den Schmelzpunkt 148—149° an. Daß aber trotz dieser Abweichung n-Adipinsäure vorlag, bewies sicher die Darstellung und Analyse des Calciumsalzes.

Calciumsalz: Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak übersättigt, der Ueberschuß an Ammoniak durch Stehenlassen über Schwefelsäure verdunstet und die nunmehrige neutrale Ammonsalzlösung im Vacuum soweit konzentriert, daß eine Lösung 1 : 25 erhalten wurde. Die derartig eingeengte Lösung vermischte ich zuerst mit der berechneten Menge Chlorcalciumlösung (1 : 10) und nachher mit soviel 95%igem Alkohol, daß auf ein Teil Ammonsalz ungefähr 25 Teile Alkohol kamen. Ich erzielte rasch Kristallisation von Nadel-Wärzchen, deren Ausscheidung durch Reiben

[1]) Berl. Ber. 17, 2224.

der Glaswand sehr beschleunigt wurde. Die Kristalle wurden mit 50 %igem Alkohol gewaschen und getrocknet.

1) Kristallwasser-Bestimmung:

0,1082 gr. Salz verloren bei 110° rasch 0,0099 gr. H_2O

für $C_6H_8O_4Ca.H_2O$ [1])

berechnet:	gefunden:
8,91 % H_2O	9,15 % H_2O

2) Calcium-Bestimmung:

Dieselbe Substanzmenge ergab 0,0297 gr. CaO

berechnet:	gefunden:
19,85 % Ca.	19,62 % Ca.

Die aus den Milchzuckerprodukten gewonnene neue Säure $C_6H_{10}O_7$ ist also unzweideutig eine n-Trioxyadipinsäure, die mehr Aehnlichkeit zeigt mit dem Oxydationsprodukt des Metasaccharins [2]) als mit der Trioxyadipinsäure aus Digitalonsäure [3]) wie beiliegende Uebersicht beweist:

---

[1]) Dieterle und Hell, Berl. Ber. **17**, 2224,

[2]) Kiliani, Berl. Ber. **18**, 644 und 1556 und **42**, 2605.

[3]) Kiliani, Berl. Ber. **38**, 3621.

Normale Trioxyadipinsäuren:

	aus Metasaccharin	neue Trioxyadipinsäure	aus Digitalonsäure
Schmelzpunkt:	146° (unter Wasserabspaltung, wahrscheinlich Laktonbildung)	159—160°	123—124°
Laktonbildung:	Kein Lakton	Kein Lakton	Kein Lakton
spez. Drehvermögen:	$[\alpha]_D = +22{,}6°$	$[\alpha]_D = +17{,}7°$	stark linksdrehend
Calciumsalz	Aus Alkalisalzlösung 1 : 100 und berechneten $CaCl_2$ sofort reichlich kristallisierend, enthält 5 Mol. H_2O	Aus Alkalisalzlösung 1:100 u. berechnet. $CaCl_2$ innerhalb 12 Stunden allmählich auskristallisierend mit 5 Mol. H_2O	kristallisiert nicht
Zinksalz:	Kristallisiert rasch in unsymmetrisch sechsseitigen Täfelchen von monoklinem Habitus. Langsam lufttrocken werdend, mit 4 Mol. H_2O. Verliert bei 110° annähernd nur 2 Mol. H_2O	Kristallisiert langsam in Krusten von dichten Wärzchen, verliert sein Kristallwasser — auch 4 Mol. — bei 110° rasch und vollständig	Kristalle mit 4 Mol. Kristallwasser, verlieren ihr Kristallwasser bei 105° schwer vollständig. Sie lösen sich relativ leicht in Wasser
Kupfersalz:	Kristallisiert rasch, aus Alkalisalzlösung 1:100 auf Zusatz des berechneten $CuSO_4$. Die Kristallisation erreicht beim Trocknen an der Luft nur langsam konstantes Gewicht. Strukturlose Kügelchen mit 4 Mol. H_2O. Schwerlöslich in kaltem und heißem Wasser. Verliert bei 110° die Hauptmenge des Wassers rasch, den Rest schwer.	Aus Alkalisalzlösung 1:100 und berechnetem $CuSO_4$ sofort Beginn der Abscheidung: feinkörnige Kristallisation mit 5 Mol. Kristallwasser, die bei 110° nur unvollständig entweichen	Bildet leicht übersättigte Lösungen und neigt zum amorphen Eintrocknen. Kristallisation durch passende Konzentration und Reiben der Glaswand zu erreichen. Hellblaue Krusten von derben, vielfach verwachsenen Prismen mit 4 Mol. H_2O, die bei 110° rasch und vollständig weggehen. Ist noch leichter löslich als das Zinksalz.

Man darf auf Grund dieser Tatsachen die Vermutung aussprechen, daß auch die Säure $C_6H_{10}O_7$ die CH_2-Gruppe in β-Stellung enthält und weiterhin schließen, daß unter den Milchzucker-Kalk-Produkten neben dem Metasaccharin noch ein weiteres Saccharin mit normaler Kette vorhanden ist, vermutlich jedoch in erheblich geringerer Menge. Ich habe dann auch versucht, die Muttersubstanz jener zweibasischen Säure als solche abzuscheiden:

Wenn man den von Professor Kiliani bereiteten „Auszug IV" der Milchzucker-Kalk-Produkte längere Zeit über festem Aetzkali aufbewahrt, entsteht in ihm eine Andeutung von Kristallisation. Vermischt man dann den zähen Sirup in einem Kolben mit dem gleichen Gewichte absoluten Alkohols und läßt (unter gutem Verschlusse) einige Tage stehen, so vermehren sich die Kristalle soweit, daß sie abgesaugt werden können; ihre Gesamtmenge ist freilich eine äußerst geringe und sie sind einfach noch ein kleiner Rest des bekannten Metasaccharins:

Bestimmung des Drehungsvermögens:

0,2304 gr. in 15 ccm. Wasser gelöst ergab im 2 dm.-Rohr: $\alpha = -1{,}4^0$, also $[\alpha]_D^{22} = -45{,}57^0$, während reinstes Metasaccharin nach Schnelle und Tollens $-46{,}9^0$ hat[1]).

Um ganz sicher zu gehen, stellte ich ferner noch das Calcium- und Barium-Salz dar.

a) Calciumsalz.

Ein Teil Substanz gelöst in 20 Teilen Wasser wurde $^1/_2$ Stunde mit überschüssigem Calciumcarbonat gekocht; die heiß filtrierte und stark eingedampfte Lösung lieferte beim Erkalten einen Kristallbrei. Das abfiltrierte und mit 50 %igem Alkohol nachgewaschene

[1]) Liebigs Annal. d. Chem. 271, 61.

Salz war rein weiß. Völlig lufttrocken verlor es bei 100° nur wenig, bei 120—130° all sein Kristallwasser leicht:

0,1080 gr. verloren bei 120—130° 0,0085 gr. Wasser und lieferten nach dem Glühen 0,0141 gr. CaO.

für $(C_6 H_{11} O_6)_2 Ca . 2H_2O$

berechnet:	gefunden:
$H_2O = 8{,}29\ \%$	$H_2O = 7{,}87\ \%$
$Ca = 9{,}24\ \%$	$Ca = 9{,}33\ \%$

b) Bariumsalz.

In analoger Weise wandelte ich eine zweite Portion des fraglichen Metasaccharins durch Kochen mit Bariumcarbonat in Bariumsalz um. Die fast zum Sirup konzentrierte Lösung reagierte auf Impfen mit metasaccharinsaurem Barium sofort und erstarrte rasch zu einer weißen Kristallmasse. Das abgesaugte Bariumsalz wurde auf übliche Weise mit 50 %igem Alkohol nachgewaschen, getrocknet und gab folgendes Analysenresutat:

0,1578 gr. Substanz lieferten 0,0566 gr. $BaCO_3$

für $(C_6 H_{11} O_6)_2 Ba . {}_4H_2O$

berechnet:	gefunden:
24,15 % Ba	24,97 % Ba

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß die aus „Auszug IV" gewonnenen Kristalle das längst bekannte Metasaccharin sind. Die eigentliche Muttersubstanz der neuen zweibasischen Säure $C_6 H_{10} O_7$ muß demnach leichter löslich sein als das Metasaccharin, sie scheint auch schwieriger zu kristallisieren und ihre Abscheidung muß noch auf anderem Wege versucht werden.

II.

Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel an Stelle von Salpetersäure.

Wie schon eingangs erwähnt, hatte die Oxydation mit Salpetersäure drei leicht faßbare Oxydationsprodukte, l-Weinsäure, eine dreibasische Säure $C_6 H_8 O_8$ und eine zweibasische Säure $C_6 H_{10} O_7$ ergeben[1]). In den Mutterlaugen dieser drei bestimmt nachgewiesenen Oxydationsprodukte mußte natürlich noch eine größere Anzahl anderer bislang noch nicht aufgeklärter mehrbasischer Säuren stecken.

Ich versuchte denn auch diese Säuren in Form ihrer Chininsalze abzuscheiden und letztere durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. Dabei erhielt ich eine große Anzahl Fraktionen von wechselndem Schmelzpunkte, deren Ausbeute zum Teil recht gering war. Des weiteren versuchte ich auch aus den einzelnen Chininsalzen kristallisierte Metallsalze zu gewinnen, konnte aber überall nur amorphe Fällungen erzielen. Die Salpetersäure-Oxydation liefert offenbar ein recht kompliziertes Gemisch der verschiedenartigsten Säuren, deren Absonderung noch beträchtlich dadurch erschwert wird, daß die Salpetersäure einen kleineren oder größeren Teil der einzelnen Bestandteile des Ausgangsmaterials nicht angreift oder ungenügend oxydiert. Derartige Schwierigkeiten gaben wenig Hoffnung auf ein günstiges Resultat, das geeignet gewesen wäre, Aufschluß über die neben den bekannten Saccharinen noch vorhandenen Milchzucker-Kalk-Produkte zu liefern. Möglicherweise sind diese leichter zu charakterisieren, wenn es gelingt, lediglich die

[1]) Kiliani, Beil. Ber. 41, 2651.

„labilen“[1]) Stoffe, die die Aufklärung hauptsächlich erschweren, so wegzuoxydieren, daß die nebenbei vorhandenen saccharinartigen Stoffe als solche unverändert bleiben. Nach einem Vorversuch von Herrn Professor Kiliani schien hierzu Hydroperoxyd geeignet zu sein.

10 gr. „Auszug II“[2]) wurden im Jenaer Kolben im gleichen Gewichtsteil 30%igen Wasserstoffsuperoxydes durch Umschwenken gelöst (ohne Erwärmen!) und dann lose bedekt 48 Stunden lang stehen gelassen. Die anfangs dunkelrote Farbe der Mischung war ohne merkliche Gasentwicklung nach dieser Zeit in ein dunkles Gelb übergegangen. Ich teilte nun die Mischung in zwei Teile:

Die eine Hälfte der Lösung dampfte ich auf dem Wasserbad zum Sirup ein, wobei keine neue Dunkelfärbung eintrat, sondern im Gegenteile ein rein goldgelber Rückstand erhalten wurde. Dieser Umschlag der Farbe, welcher auch bei andauerndem Erhitzen des Sirups auf dem Wasserbade bestehen bleibt, gestattet mit Sicherheit die Schlußfolgerung, daß das Hydroperoxyd tatsächlich die von Kiliani[3]) charakterisierten „labilen“ Nebenprodukte zerstört hat, und deshalb durfte man erwarten, daß jetzt nach der geschilderten Behandlung mit Hydroperoxyd der verbliebene Sirup entweder direkt kristallisieren oder doch mindestens ein kristallisiertes Phenylhydrazid liefern würde. Zur Prüfung nach letzterer Richtung löste ich den Sirup in einem Teil absoluten Alkohols und fügte 0,8 Teile Phenylhydrazin hinzu. Aber selbst nach mehrtägigem Stehen zeigte die Lösung keine Veränderung; nicht die geringste Kristallausscheidung war eingetreten, mithin der Versuch aus „Auszug II“ auf diesem Wege

---

[1]) Kiliani, Berl. Ber. 41, 164.
[2]) Kiliani, Berl. Ber. 41, 2650.
[3]) Berl. Ber. 41, 158.

irgend einen neuen Bestandteil zu fassen, leider fehlgeschlagen.[1])

Die andere Hälfte der ursprünglichen Wasserstoffsuperoxyd-Mischung wurde mit 10 gr. Wasser verdünnt und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, um überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd und auch etwa gebildete Ozonide zu zersetzen. Dann wurde zum Sirup verdampft, der auch hier bald reingelbe Farbe annahm. Eine direkte Kristallisation war nicht zu erzielen, auch dann nicht, als ich den Sirup über festem Kali einige Wochen stehen ließ. Vielleicht müßte man sowohl die Phenylhydrazin-Mischung als auch den mittelst Hydroperoxyd gereinigten Säure-Sirup noch wesentlich länger stehen lassen um Kristallisation zu erzielen oder man müßte eine erneute Fraktionierung des gereinigten Sirups versuchen. Jedenfalls erscheint es der Mühe wert, diesen neuen Weg zur Aufklärung gelegentlich genauer zu verfolgen.

---

[1]) Nicht unerwähnt möge hierbei bleiben, daß auch Versuche, aus den ursprünglichen Milchzucker-Kalk-Mischungen, wie sie zur Darstellung der Saccharine verwendet werden, Hydrazide zu gewinnen, erfolglos verliefen.

III.

Darstellung der Phenylhydrazide und Brucinsalze des Meta- und Parasaccharins.

Die Darstellung obiger in der Ueberschrift aufgeführten Produkte aus Meta- und Para-Saccharin erwies sich aus mancherlei Gründen wünschenswert. Sanda[1]) hatte früher durch Erhitzen der wässrigen Lösung von Metasaccharin mit essigsaurem Phenylhydrazin und Eindampfen ein Hydrazid von abnormer Zusammensetzung mit 1 Molekül Kristallwasser und dem Schmelzpunkt 100—105° gewonnen, das in nahezu rein weißen Blättchen kristallisierte. Beim Parasaccharin hatte er überhaupt kein Hydrazid erhalten. Seit jener Zeit hat aber die Darstellung von Phenylhydraziden eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung erfahren: An Stelle der ursprünglich von E. Fischer vorgeschriebenen Erhitzung der wässrigen Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin benützt man jetzt fast ausschließlich eine Lösung der betreffenden Substanz in absolutem Alkohol, vermischt diese mit Phenylhydrazin und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen; die beim alten Verfahren von E. Fischer unvermeidliche Bildung von Nebenprodukten und teilweise Verharzung wird dadurch völlig vermieden. Ferner hatte Nef[2]) einige Angaben über Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt der Hydrazide sowie der Brucinsalze gebracht, während Kiliani schon früher die Vermutung ausgesprochen hatte[3]), daß Nef's „Parasaccharin" nicht identisch ist mit dem seinigen.

---

[1]) Berl. Ber. 26, 1653.

[2]) Liebigs Annal. d. Chemie 357, 304 und 311.

[3]) Kiliani, Berl. Ber. 41, 162.

Herr Professor Kiliani beauftragte mich deshalb, jene älteren Beobachtungen bezüglich der Phenylhydrazide zu ergänzen und besonders auch die Brucinsalze der beiden genannten Saccharine möglichst genau zu charakterisieren.

A. Phenylhydrazide.

1. Phenylhydrazid des Metasaccharins.

Ein Teil fein gepulvertes Metasaccharin wurde in 3 Teilen 95%igem Alkohol gelöst und mit 0,8 Teilen Phenylhydrazin versetzt. Die anfänglich klare Lösung lieferte nach zwei Tagen einen dicken Brei von Kristallen, die durch Verrühren mit Aether, Absaugen und nachfolgendes Waschen mit Aether ziemlich rein erhalten wurden. Durch Lösen von einem Teil lufttrockenem Produkt in fünf Teilen Methylalkohol, Abfiltrieren des geringen unlöslichen Rückstandes und Zusatz von 10 Teilen Aether wurde rasch Kristallisation veranlaßt, und das Hydrazid in reinem Zustande als farblose blättrige Kristalle vom Schmelzpunkt 145° erhalten. Das Hydrazid ist leicht in Wasser, schwerer in Aethylalkohol, leichter in Methylalkohol löslich und enthält zum Unterschied vom Produkt Sanda's kein Kristallwasser. Die Elementaranalyse ergab nämlich:

0.1863 gr. lieferten 0,3640 gr. CO_2 und 0,1224 gr. H_2O

für $C_{12}H_{18}N_2O_5$

berechnet:	gefunden:
C: 53,33%	C: 53,29%
H: 6,71%	H: 7,35%.

---

2. Phenylhydrazid des Parasaccharins.

Ein Teil dicker Laktonsirup in einem Teil absoluten Alkohols gelöst und mit 0,8 Teilen Phenylhydrazin versetzt, lieferte in zwei Tagen keine Kristallisation.

Ebenso war durch vorsichtige Sättigung mit Aether eine Kristallbildung nicht zu erzielen; ein Ueberschuß von Aether rief einen sirupösen Niederschlag hervor, der besonders an der Glaswand scheinbar von einer Anzahl Kristallrosetten durchsetzt war, die sich aber unter dem Mikroskop als amorph erwiesen. Jener Niederschlag war auch selbst nach gründlichem Waschen mit Aether kaum völlig auszutrocknen. Er ist leicht in Wasser löslich und verbleibt bei freiwilliger Verdunstung seiner wässrigen Lösung als amorpher Rückstand. Auch Versuche, den amorphen Rückstand umzukristallisieren, blieben erfolglos. Das Phenylhydrazid der Parasaccharinsäure ist also zum Unterschied von dem analogen Produkt aus Metasaccharin nur schwer kristallisierbar zu erhalten, während Nef's „d-l-Parasaccharin ein bei 125° schmelzendes Hydrazid liefern soll.[1])"

B. Brucinsalze.

1. Brucinsalz des Metasaccharins.

Ein Teil Metasaccharin wurde mit 50 Teilen Wasser und der berechneten Menge Brucin anderthalb Stunden in kochendem Wasser erhitzt, die Lösung auf 2,5 Teile verdampft und im Kolben mit 8,5 Teilen absoluten Alkohols vermischt, sodaß jetzt ein Teil Salz in 10 Teilen 85prozentigen Alkohols gelöst war. Dazu konnte ich nun etwas mehr als fünf Teile gewöhnlichen Aethers mischen, bis auf einmal Trübung und rasch Kristallisation eintrat. Nach zwölfstündigem Stehen unter Schutz vor Verdunstung war eine prächtige Kruste von derben, stark glänzenden farblosen Kristallen entstanden. Auf einem Filter gesammelt, wurden sie erst mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol

[1]) Liebigs Annal. d. Chem. 357, 311.

und Aether, dann mit solcher aus einem Teil Alkohol und zwei Teilen Aether und schließlich nur mit Aether gewaschen. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen vacuumtrockenen Salzes ergab sich zu 136°, ohne daß Verfärbung oder Blasenbildung zu beobachten war.

Zwecks Umkristallisation löste ich die Substanz in 10 Teilen 85 prozentigen Alkohols unter Erwärmen, da durch bloßes Uebergießen oder Schütteln des Salzes mit dem Lösungsmittel ersteres nicht mehr gelöst werden konnte; durch vorsichtige Zugabe von Aether bis zur gerade bleibenden schwachen Trübung und längeres Stehenlassen bewirkte ich auch hier Fällung und vollständige Ausscheidung des Salzes. Auch hier waren es prächtige farblose Kristalle, die unter dem Mikroskop teils würfelähnliches Aussehen zeigten, teils sechsseitige wohlausgebildete Tafeln darstellten. Da das umkristallisierte und reine Brucinsalz wiederum den Schmelzpunkt 136° ohne Verfärbung oder Blasenbildung zeigte, behauptet jedenfalls Nef mit Unrecht, daß das Brucinsalz von Kilianis Metasaccharin „flache Nadeln" vom Zersetzungspunkt 128—133° bildet.

Das metasaccharinsaure Brucin ist in Wasser sehr leicht löslich und enthält, wie sich aus der Analyse ergab, 3 Moleküle Kristallwasser.

0,6091 gr. verloren im Vacuum 0,0510 gr. Wasser

für $C_{29}H_{38}N_2O_{10}.3H_2O$

berechnet:	gefunden:
8,60 % H_2O	8,37 % H_2O

Weiterhin wurde das Drehungsvermögen bestimmt: 0,4140 gr. lufttrockene Substanz ergaben in 15 ccm Wasser gelöst im 2 dm. Rohr $\alpha = -0{,}65°$

Daraus berechnet sich für $[\alpha]_D^{19} = -11{,}77°$ und für wasserfreies Brucinsalz $[\alpha]_D^{19} = -12{,}88°$.

2. Brucinsalz des Parasaccharins.

In einer Probe einer annähernd zweiprozentigen Lösung von Parasaccharin wurde der genaue Laktongehalt durch Titration ermittelt, zur Hauptportion die berechnete Menge Brucin gegeben und weiterhin genau so verfahren, wie bei der Gewinnung des analogen Salzes aus Metasaccharin. Hier erfolgte jedoch die Abscheidung der Kristalle wesentlich rascher als beim metasaccharinsauren Brucin; die ausgeschiedenen Kristalle stellen dicht gelagerte und infolge dessen rein weiße Warzen dar. Behufs Umkristallisation in 10 Teilen 85prozentigen Alkohols gelöst, wurden sie durch Aether ausgefällt und auf einem Filter gesammelt. Auch hier, wie bei dem entsprechenden Salz des Metasaccharins, erwiesen sich die dort angegebenen Mischungen von Alkohol und Aether und schließlich nur Aether als gute Waschmittel. Das lufttrockene Salz ist in Wasser leicht löslich; es erleidet weder im Vacuum noch bei 90° einen Gewichtsverlust. Es schmilzt bei 137° ohne Dunkelfärbung, aber unter starkem Aufblähen, was durch die Gegenwart von auffallend fest gebundenem Kristallwasser verursacht sein dürfte. Die Elementaranalyse ergab nämlich:

0,2038 gr. vacuumtrockene Substanz gab 0,4413 gr. CO_2 und 0,1248 gr. H_2O

für $C_{29} H_{38} N_2 O_{10} . H_2O$

berechnet:	gefunden:
C = 58,75 %	C = 59,06 %
H = 6,81 %	H = 6,85 %

Das Brucinsalz unseres Parasaccharins enthält somit ein Molekül Kristallwasser. Auch hier muß Nef ein ganz anderes Produkt wie das obige vorgelegen haben, denn das Brucinsalz von Nefs Parasaccharinsäure soll „in durchsichtigen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 193—194°“ [1]) kristallisieren; dadurch wird

[1]) Liebigs Annal. d. Chem. 357, 311.

neuerdings die Vermutung Kilianis bekräftigt, daß Nefs Parasaccharin unmöglich mit dem seinigen identisch sein kann. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens ergab sich:

0,4828 gr. lufttrockenes Salz zeigten in 15 ccm. Wasser gelöst im 2 dm.-Rohr

$$\alpha = -1{,}67^0 \text{ oder}$$

$$[\alpha]_D^{19} = -25{,}94^0$$

Demnach ist das Drehungsvermögen etwa doppelt so groß, wie das der Metaverbindung. Obwohl beide Brucinsalze durch Kristallwassergehalt und Drehungsvermögen sich scharf von einander unterscheiden, ist doch die fast völlige Uebereinstimmung der Schmelzpunkte wiederum höchst auffällig. Sie ist hervorzuheben als neuer Beitrag der auffallenden Aehnlichkeit der Derivate von Meta- und Parasaccharin, obwohl doch beide ganz verschiedene Konstitution besitzen:

Es kristallisieren die Bariumsalze der beiden Säuren zusammen aus, ihre Chininsalze[1]) zeigen den gleichen Schmelzpunkt 134—135° und die durch Oxydation mit Hydroperoxyd aus Meta- und Para-Saccharinsäure gewonnenen Pentosen sind identisch[2]). Hieran reiht sich nun die fast völlige Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der Brucinsalze. Letztere sind aber sicher nicht identisch, denn eine Mischschmelzpunkt-Bestimmung ergab deutliche Depression; bei 110° trat schon Sintern ein; der eigentliche Schmelzpunkt lag bei 130—131°.

---

[1]) Kiliani, Berl. Ber. 37, 1202.
[2]) Kiliani, Berl. Ber. 41, 120.

IV.

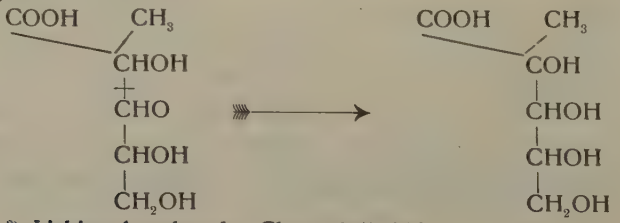
Untersuchung der Milchzucker-Kalk-Produkte auf einen Gehalt an komplizierten Alkoholen, ähnlich dem von Tollens und Wiegand dargestellten Penta-Erythrit.

Es darf heute als ziemlich sicher angenommen werden, daß die Zuckerarten durch die Einwirkung von Hydroxylionen in niedriger molekulare Spaltstücke von Aldehyd- oder Keton-Charakter zerfallen, die weiterhin sekundäre Umwandlungen erleiden. Hand in Hand mit dem Zerfall geht aber auch eine Kondensation der Spaltprodukte in andersartiger Weise vor sich, deren Verlauf bis jetzt noch nicht in seinen Einzelheiten verfolgt werden konnte. Ebenso wenig konnte bis jetzt festgestellt werden, unter welchen Bedingungen die Spaltung in der einen oder andern Hinsicht bevorzugt ist[1]).

Nun haben Tollens und Wiegand in einer äußerst interessanten Arbeit gezeigt[2]), daß bei der Einwirkung

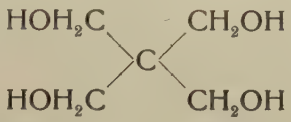
---

[1]) So bleibt es immer noch unerklärlich, warum bis jetzt unter dem Milchzucker-Kalk-Produkten das Péligotsche Saccharin nicht aufgefunden werden konnte. Möglicherweise steht dies negative Resultat in engem Zusammenhang mit dem geringen Gehalt an Milchsäure (nur 2,97 %), da das Saccharin Péligots als Kondensationsprodukt zwischen Milchsäure und Glycerinaldehyd aufgefaßt werden kann:

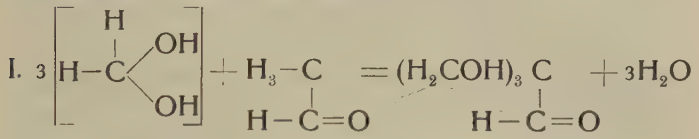


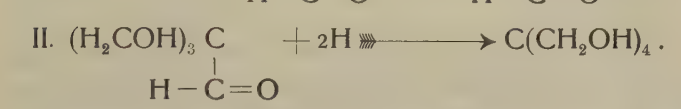
[2]) Liebigs Annalen der Chem. 265, 316.

von Kalk- oder Barythydrat auf eine Mischung von Formaldehyd und Acetaldehyd in verdünnten Lösungen ein Alkohol von höchst auffallender und bemerkenswerter Struktur entsteht. Sie ermittelten für diesen sogenannten Penta-Erythrit die Konstitution:



Die Entstehung dieser Substanz kann man sich in folgender Weise zurechtlegen:





Sollte es nicht möglich sein, daß unter den Spaltstücken, die aus Milchzucker durch Kalkhydrat entstehen, eine ähnliche Kondensation stattfindet?

Tollens und Wiegand haben zwar ihr Produkt in besserer Ausbeute erhalten bei wesentlich verdünnteren Aldehyd-Kalk-Mischungen (Lösung 1 : 40), als wir sie zur Verarbeitung des Milchzuckers benutzen (Lösung 1 : 9); immerhin aber gewannen sie dasselbe auch noch bei starker Konzentration ihrer Mischung mit ca. 5 % Ausbeute.

Um nun auf das Vorkommen derartiger neutraler Substanzen unter den Milchzucker-Kalk-Produkten zu prüfen, benutzte ich teils „alte“ d. h. solche Milchzucker-Kalk-Mischungen, wie sie bisher auf die bekannten Saccharine verarbeitet wurden, teils nahm ich hierzu „neue“, wesentlich verdünntere Mischungen.

A. Alte Mischungen.

Zwecks Bereitung dieser Mischungen hielt ich mich anfangs genau an die Vorschrift Löfflers [1]), d. h. es wurde 1 kg Milchzucker in 9 kg Wasser gelöst, mit 200 gr. gebranntem Kalk (nach dem Ablöschen und Erkalten) vermischt und in verschlossener Flasche unter öfterem Umschütteln zuerst 4 Wochen stehen gelassen. Nach Beseitigung des unverbrauchten Calciumhydroxydes durch Oxalsäure wurde die so neutralisierte Kalksalzlösung auf ungefähr zwei Liter verdampft behufs Abscheidung des isosaccharinsauren Kalks. Die nach Abtrennung des letzteren verbleibende Mutterlauge wurde direkt mit 25 Gewichtsprozent Alkohol nach Vorschrift Sautermeisters [2]) vermischt und mit Spuren von iso- und metasaccharinsaurem Calcium geimpft. In gutverschlossener Flasche unter täglich zweimaligem Umschütteln blieb diese Mischung etwas mehr wie drei Monate stehen; im Verlauf dieser Zeit hatten sich ganz allmählich die aus Calcium-Meta und Iso-Saccharinat bestehenden „Mutterlaugen-Kristalle" abgeschieden. Ich gewann 151 gr. dieser durch Waschen mit 30prozentigem Alkohol gereinigten und gut getrockneten Kristalle, also fast dieselbe Ausbeute, wie sie Sautermeister nur nach sechsmonatlichem Stehen erhalten hatte. Das Filtrat obiger Mutterlaugen-Kristalle, die „Endmutterlauge" dampfte ich auf 1150 gr. ein; sie diente nun als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen, wobei ich zunächst versuchte, die noch in reichlicher Menge vorhandenen Calciumsalze möglichst vollständig durch Alkohol auszufällen, während von den gesuchten komplizierten Alkoholen zu erwarten war, daß sie dann in der letzten alkoholischen Lösung stecken würden.

---

[1]) Siehe Löffler, Dissertation 1904, S. 8.
[2]) Siehe Sautermeister, Dissertation 1907 S. 8.

Anfangs, als ich zur eingedampften „Endmutterlauge“ im Kolben allmählich in Portionen von je 100 ccm 95prozentigen Alkohol zugab und kräftig durchschüttelte, entstand auch ein reichlicher Niederschlag. Nach Verbrauch von 1000 ccm Alkohol entstand durch weitere Zugabe kaum eine nennenswerte Trübung mehr, während der Rückstand sich in eine zähe, schwarze, an der Glaswandung festklebende Masse verwandelte. Ich ergänzte die Menge des bis jetzt verbrauchten Alkohols auf ein Kilo, schüttelte nochmals längere Zeit kräftig durch und ließ nun 24 Stunden ruhig stehen, um die alkoholische Lösung sich möglichst klären zu lassen. Dann wurde vom unlöslichen Rückstand, — er sei ferner mit „End-Mutterlaugen-Rückstand“ bezeichnet — abgegossen; die alkoholische Lösung hinterlies nach dem Verdunsten (und schließlich Verdampfen auf dem Wasserbad) einen braunroten dicken Sirup. Aber letzterer enthielt noch bedeutende Mengen Kalksalze. Ich versuchte durch weitere Behandlung dieses Sirups mit Alkohol, Absitzenlassen des entstandenen Niederschlags und Abgießen der Lösung die Kalksalze vollständig zu beseitigen. Dies war jedoch nicht möglich: der bei Verdunstung dieses zweiten Alkohol-Extraktes gewonnene Sirup enthielt immer noch einen wesentlichen Prozentsatz Calcium, außerdem reduzierte er sehr stark Fehlings Lösung, war also auch reich an zuckerartigen Produkten, und monatelange Aufbewahrung desselben teils an der Luft, teils über festem Aezkali ergab keine Kristallisation, während der Penta-Erythrit von Tollens und Wiegand sich durch hervorragendes Kristallisationsvermögen auszeichnet. Offenbar hatte ich in meinem Sirup noch ein ganz kompliziertes Gemisch in Händen und, da die Gesamtmenge jenes alkohollöslichen Sirups im Vergleich zur Menge des verarbeiteten Milchzuckers eine verschwindend geringe

war, darf behauptet werden, daß bei der Zersetzung des Milchzuckers durch Calciumhydroxyd nach der „alten“ Vorschrift keinesfalls irgend wie nennenswerte Mengen von den gesuchten Alkoholen entstehen.

Von dem Calciumsalz-Niederschlag (dem „End-Mutterlaugen-Rückstand“), welchen ich bei der ersten Alkohol-Fällung erhalten hatte, trocknete ich eine Probe im Vacuum bis zu konstantem Gewichte, um den Metallgehalt zu bestimmen: Ich fand 10,06% Ca und dieses Resultat erscheint bemerkenswert, weil es genau auf den Wert von Calcium-Saccharinat (berechnet 10,08%) stimmt, obwohl durch Kilianis frühere Publikationen feststeht, daß ein höchst kompliziertes Gemenge vorliegt.

B. Neue Mischung.

Hier verwendete ich eine Mischung aus 250 gr. Milchzucker, 9 Liter Wasser (also Verdünnung 1:36) und 50 gr. Calciumoxyd, die fünf Wochen unter häufigem Umschütteln stehen blieb. Die mit Oxalsäure direkt — ohne erst die ausgeschiedenen basischen Kalksalze abzufiltrieren — neutralisierte Lösung wurde vom ausgefallenen oxalsauren Kalk abfiltriert, bis zur Hautbildung eingedampft und der dabei auskristallisierte isosaccharinsaure Kalk abgenutscht. Ich erhielt hier wie bei einem zweiten Versuch dieselbe Ausbeute an Calcium-Isosaccharinat, 47 resp. 45 gr., wie sie bis jetzt aus konzentrierteren Mischungen nur gewonnen wurde; allem Anschein nach erfolgt die Bildung von Isosaccharin aus Milchzucker immer in ganz konstantem Verhältnis.

Das Filtrat vom isosaccharinsaurem Kalk wurde auf 330 gr. bis zur Hautbildung eingedampft und nun derselben zweimaligen Extraktion und Fällung der

Kalksalze mit Alkohol unterzogen, wie die „End-Mutterlauge“ der konzentrierten Mischung A. Der nach Eindampfen des letzten alkoholischen Auszugs verbleibende Sirup (8 gr.)[1]) wurde in wenig Wasser gelöst mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgegossen und verdampft: es verblieb ein dicker brauner nicht kristallisierender Sirup (0,5 gr.).

Der im Aether unlösliche Anteil des Sirups enthielt wieder wesentlich Calciumsalz, ferner reduzierende Substanzen und zeigte bei längerer Aufbewahrung keine Spur von Kristallisation

Ein zweiter, in gleicher Weise durchgeführter Versuch ergab das gleiche Endresultat.

Hieraus folgt also, daß auf diesem Wege ein kristallisierendes Produkt vom Charakter des „Pentaerythrits“ nicht erhalten werden kann.

---

[1]) Also nur 3,2% des verarbeiteten Milchzuckers!

Zusammenstellung.

1. Die Muttersubstanz jener durch Oxydation von „Auszug II“ erhaltenen dreibasischen Säure $C_6H_8O_8$ ist Isosaccharin, welches auch aus „Auszug II“ nach der Chininsalz- und Kalksalzmethode isoliert und identifiziert werden konnte.

2. Die aus „Auszug IV“ gewonnene zweibasische Säure $C_6H_{10}O_7$ ist normale Trioxyadipinsäure, die vermutlich die CH_2-Gruppe in β-Stellung enthält. Ein Versuch zur Gewinnung ihrer Stammsubstanz führte nur zur Gewinnung von Resten des längst bekannten Metasaccharins; die Aufgabe, die Stammsubstanz selbst zu isolieren, harrt noch der Lösung.

3. Die mit Salpetersäure durchgeführte Oxydation der passend fraktionierten Restsäuren[1]) führt zu äußerst schwer trennbaren Säuregemischen. Dagegen scheint es möglich zu sein, mittelst Wasserstoffsuperoxyd lediglich die „labilen“ Stoffe wegzuoxydieren, so daß dann die Isolierung der noch vorhandenen Saccharinsäuren leichter sein dürfte.

4. Meta- sowie Para-Saccharin liefern ein leicht darzustellendes und gut kristallisierendes Brucinsalz. Ersteres vom Schmelzpunkt 136° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{19} = -12{,}88$ (für vaccuumtrockene Substanz!) enthält drei Moleküle Kristallwasser; letzteres zeigt den Schmelzpunkt 137°, das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{19} = -25{,}94°$ (für die bei 100° getrocknete Substanz!) und enthält ein Molekül Kristallwasser.

[1]) Kiliani, Berl. Ber. 41, 2650.

5. Das Phenylhydrazid des Metasaccharins bildet farblose blättrige Kristalle vom Schmelzpunkt 145° und enthält kein Kristallwasser. Das analoge Produkt aus Parasaccharin ist nur äußerst schwer kristallisierbar zu erhalten.

6. Unter den Milchzucker-Kalk-Produkten konnte bis jetzt kein dem „Penta-Erythrit“ ähnlicher komplizierter Alkohol gefunden werden.

Vorliegende Arbeit wurde in der medizinischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Kiliani für die wertvollen Ratschläge und mannigfachen Unterstützungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.